

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 35 340 A 1

51 Int. Cl.⁶:
A61K 7/13
D 06 P 3/08
D 06 P 1/32

21 Aktenzeichen: 195 35 340.4
22 Anmeldetag: 22. 9. 95
43 Offenlegungstag: 27. 3. 97

DE 195 35 340 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE;
Hollenberg, Detlef, Dr., 40699 Erkrath, DE; Müller,
Reinhard, Dr., 41812 Erkelenz, DE; Rose, David, Dr.,
40723 Hilden, DE

54 Oxidationsfärbemittel

57 Oxidationsfärbemittel, die als Entwicklerkomponenten 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol sowie mindestens ein Pyrimidin-Derivat mit 2-4 Aminosubstituenten und 0-2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring enthalten, zeichnen sich durch eine große Waschbeständigkeit der Färbungen und ein gutes Egalisiervermögen aus. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin sind bevorzugte Pyrimidin-Derivate.

DE 195 35 340 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die spezielle Entwickler-Kombinationen enthalten.

5 Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

10 Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie — falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend — die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole sowie Pyridin-Derivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere x-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenyldiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin und 2,6-Diaminopyridin.

Bezüglich weiterer Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen.

35 Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit verschiedenen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Rot-Bereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Reibechtheiten, Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kombinationen und dazu passende Kupplerkomponenten zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

45 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß spezielle Kombinationen aus bekannten Entwicklerkomponenten, insbesondere in Kombination mit bestimmten, ebenfalls bekannten Kupplerkomponenten, zu intensiven Färbungen vor allem im Rot- und Orangebereich führen, die sich u. a. durch besonders gute Licht-, Wasch- und Reibechtheiten sowie ein überraschend hohes Egalisiervermögen auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Entwicklerkomponenten 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol sowie mindestens ein Pyrimidin-Derivat mit 2—4 Amin substituenten und 0—2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring enthalten.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

In den erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemitteln werden als Entwicklerkomponente Pyrimidin-Derivate mit 2—4 Aminosubstituenten und 0—2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring verwendet. Diese Pyrimidin-Derivate, wie beispielsweise 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, sind dem Fachmann bekannte Verbindungen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Druckschriften, die diese Verbindungen offenbaren, wird auf die DE-OS 23 59 399 sowie die Monographie von Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, verwiesen.

Insbesondere auf den Inhalt der DE-OS 23 59 399, soweit er die Herstellung der Verbindungen offenbart, wird ausdrücklich Bezug genommen.

65 Besonders bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind, sowohl im alleinigen Einsatz als auch als Kombination, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

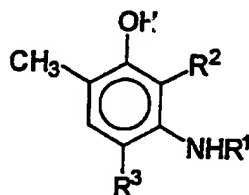
Bezüglich der Komponente 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol wird insbesondere auf die Offenbarung der

DE-A1-39 17 304 verwiesen, die diese Komponente unter der Bezeichnung 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol beschreibt und auch deren Verwendung in Haarfärbemitteln offenbart.

Keiner dieser Druckschriften können aber irgendwelche Hinweise auf die erfindungsgemäßen Kombinationen entnommen werden.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß Färbungen mit überraschend guten Eigenschaften erzielt werden, wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Kupplerkomponenten m-Aminophenole der Formel (I) enthalten sind,



(I)

in der R¹ steht für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und R² und R³ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder Chlor.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten der Formel (I) sind 2-Methyl-5-amino-phenol, 2-Methyl-5-β-hydroxyethylamino-phenol und 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol.

Mittel, die neben den Kupplerkomponenten der Formel (I) noch bestimmte weitere Kupplerkomponenten enthalten, zeichnen sich ebenfalls durch unerwartet gute Färbeergebnisse aus. Diese weiteren Kupplerkomponenten werden bevorzugt ausgewählt aus

- Resorcin und Resorcin-Derivaten,
- Naphthalin-Derivaten mit mindestens einer OH-Gruppe sowie
- Pyridin-Derivaten mit mindestens einer C₁-4-Alkylgruppe und mindestens einer Hydroxygruppe.

Ganz besonders geeignete weitere Kupplerkomponenten sind Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,5-, 1,7- und 2,7-Dihydroxynaphthalin sowie 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:2 enthalten sein können.

Neben den erfindungsgemäßen Entwickler- bzw. Kuppler-/Entwickler-Kombinationen können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitro-blau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel werden bevorzugt auf einen pH-Wert von 7 bis 11, insbesondere von 9 bis 10 eingestellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder

nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- 10 — lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- 15 — Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- 20 — lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A 37 25 030,
- 25 — sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A 37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A 39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2—15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO(^-)$ oder $-SO_3(^-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8-C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- 55 — Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- 60 — C_8-C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

65 Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchloride.

thylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- Alkalisierungsmittel wie beispielsweise Ammoniak, Monoethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und 2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3.
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,

- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft,
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40° C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

	Talgfettalkohol	17,0
	Lorol ¹ techn.	4,0
	Texapon ² N 28 ²	40,0
	Dehyton ³ K ³	25,0
	Eumulgin ⁴ RB 2 ⁴	1,5
	destilliertes Wasser	12,5

¹ C₁₂-18-Fettalkohol (HENKEL)

² Natriumlauryl ethersulfat (ca. 28% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel R—CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO— (ca. 30% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

⁴ Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

	Cremebasis	50,0
	Entwicklerkomponenten	s. Tabelle 1
	Kupplerkomponenten	s. Tabelle 1
	Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0
	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
	konz. Ammoniak lösung ad	pH 10
	Wasser	ad 100

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Zur Bestimmung der Färbeeigenschaften dienten sogenannte "Egalisiersträhnen", die wie folgt hergestellt

wurden.

Die abgebundene untere Hälfte einer ca. 2 g schweren hellgrauen Kerling-Haarsträhne von ca. 16–18 cm Länge wurde mit 7 g eines handelsüblichen Wellmittels (Poly® Lock Welgel) bei 27°C in einem Umlufttrockenschrank 30 Minuten behandelt. Anschließend wurde dieselbe Strähnenhälfte mit warmem Wasser gespült und dann 10 Minuten mit 7 g einer handelsüblichen Fixierlösung (Poly® Lock Fixieremulsion) behandelt, ausgewaschen und mittels eines Heizlüfters getrocknet. Danach wurde die so behandelte Strähnenhälfte mit 4 g eines handelsüblichen Blondiermittels (Poly® Blond Ultra, bestehend aus 1 Teil Poly Blond Blondiercreme, 1 Teil Poly Blond Blondierdispersion Ultra und 0,28 Teilen Blondaktivator) 30 Minuten bei 27°C ultrablondiert. Die Strähnenhälfte wurde sodann erneut gewaschen, getrocknet und nochmals, wie oben beschrieben, einer Kaltwellbehandlung unterzogen. Zuletzt wurde dann die gesamte Haarsträhne mit 8 g des oben genannten Blondiermittels 30 Minuten bei 27°C ultrablondiert. Die so behandelten Strähnen kamen frühestens nach einer Ruhepause von 2 Wochen zur Ausfärbung.

Zur Ausfärbung wurde dann die Färbecreme auf diese Egalisiersträhnen aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Lediglich solche Strähnen, die zur Beurteilung der Waschechtheit dienten, wurden nach dem Färbeprozess vor dem Trocknen nicht mehr gewaschen. Der Nuancenausfall der Ausfärbungen wurde mittels Munsell- und Deutschem Farbatlas visuell bestimmt.

Die untersuchten Entwickler- und Kuppler-Kombinationen sowie die erhaltenen Färbeergebnisse im Rahmen der oben aufgeführten Rezepturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt (Mengenangaben in g).

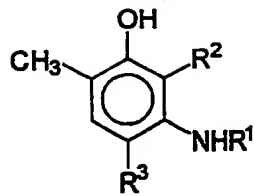
Tabelle 1

	1	2	3
5			
	Entwickler-Komponenten:		
10	- 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diamino- benzol-sulfat	0,14 0,71	0,80
	- 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin- sulfat	2,75 0,46	0,57
15	- p-Aminophenol-hydrochlorid	- 0,16	0,21
	Kuppler-Komponenten:		
20	- 2-Methyl-5-aminophenol	0,04 -	0,02
	- 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethyl- pyridin	0,66 -	-
25	- 2,7-Dihydroxynaphthalin	- 0,11	0,12
	- 2-Methylresorcin	0,48 0,35	0,06
	- 4-Chlorresorcin	- 0,13	0,14
30	- Resorcin	0,21 0,12	0,11
	- 2-Aminomethyl-3-amino-6- methoxypyridin-dihydrochlorid	0,07 -	-
35	- m-Aminophenol	- 0,05	0,05
	Nuance	granatrot mahagony	kastanie
40			
	Waschbeständigkeit nach 6 Shamponierungen		
	2	1	1-2
45			
	Egalisierung nach 6		
	Shamponierungen	2 1-2	1-2
50			
	(Notenskala: 1 = sehr gut, 5 = sehr schlecht)		

55

Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwicklerkomponenten 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol sowie mindestens ein Pyrimidin-Derivat mit 2-4 Aminosubstituenten und 0-2 Hydroxysubstituenten am Pyrimidin-Ring enthalten sind.
2. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrimidin-Derivat ausgewählt ist aus 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.
3. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponenten m-Aminophenole der Formel (I) enthalten sind,



(I)

in der R¹ steht für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und R² und R³ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder Chlor.

4. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist, die ausgewählt ist aus

- Resorcin und Resorcin-Derivaten,
- Naphthalin-Derivaten mit mindestens einer OH-Gruppe sowie
- Pyridin-Derivaten mit mindestens einer C₁₋₄-Alkylgruppe und mindestens einer Hydroxygruppe.

5. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Kupplerkomponente ausgewählt ist aus Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 4-Chlorresorcin, 1,5-, 1,7- und 2,7-Dihydroxynaphthalin sowie 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

6. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.

7. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

- Leerseite -

Oxidation Colorants

This invention relates to oxidation colorants containing special combinations of primary intermediates for coloring keratin fibers.

By virtue of their intensive colors and good fastness properties, so-called oxidation colorants play a prominent role in the coloring of keratin fibers, particularly human hair. Oxidation colorants contain oxidation dye precursors, so-called primary intermediates and secondary intermediates. The primary intermediates form the actual dyes with one another or by coupling with one or more secondary intermediates in the presence of oxidizing agents or atmospheric oxygen.

Good oxidation dye precursors are expected to satisfy above all the following requirements: they must form the required color tones with sufficient intensity and fastness during the oxidative coupling reaction. In addition, they must be readily absorbed onto the fibers with no significant differences - particularly in the case of human hair - between damaged and freshly regrown hair (levelling behavior). They must be resistant to light, heat and the effect of chemical reducing agents, for example permanent wave lotions. Finally, if they are used to color hair, they should not overly stain the scalp and, above all, should be toxicologically and dermatologically safe.

The primary intermediates normally used are primary aromatic amines containing another free or substituted hydroxy or amino group in the para position or the ortho position, diaminopyridine derivatives, heterocyclic hydrazones, 4-aminopyrazolone derivatives and 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine and derivatives thereof.

Special representatives are, for example, p-tolulenediamine, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, p-aminophenol, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-diaminophenoxy)-ethanol, 1-

phenyl-3-carboxyamido-4-amino-5-pyrazolone and 4-amino-3-methylphenol, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine and 2,5,6-triaminohydroxypyrimidine.

The secondary intermediates used are generally m-phenylenediamine derivatives, naphthols, resorcinol and resorcinol derivatives, pyrazolones, m-aminophenols and pyridine derivatives. Particularly suitable secondary intermediates are α -naphthol, pyrogallol, 1,5-, 2,7- and 1,7-dihydroxy-naphthalene, 5-amino-2-methylphenol, m-aminophenol, resorcinol, resorcinol monomethyl ether, m-phenylenediamine, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, 2,4-dichloro-3-aminophenol, 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propane, 2-chlororesorcinol, 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol, 2-methyl resorcinol, 2,6-dihydroxypyridine and 2,6-diaminopyridine.

With regard to other dye components, reference is expressly made to the **Colipa-Liste** published by the Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt.

By combination with various secondary intermediates, a certain primary intermediate can form a broad range of color tones. Nevertheless, it is often not possible to obtain the large range of natural color tones with a single primary intermediate. In practice, therefore, a combination of various primary intermediates and secondary intermediates has to be used to obtain a single natural-looking color. Accordingly, there is a constant need for new improved secondary intermediate/primary intermediate combinations. This applies in particular to the red range where conventional dyes are often not entirely satisfactory in their fastness to rubbing, their level-dyeing capacity and their resistance to cold waving and washing.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide new primary intermediate combinations and suitable secondary intermediates which would satisfy the requirements oxidation dye precursors are expected to meet to a particular degree.

It has now surprisingly been found that special combinations of known primary intermediates, especially in combination with certain, similarly known secondary intermediates, lead to intensive colors, above all in the red and orange range, which are distinguished inter alia by particularly high fastness to light, washing and rubbing and by surprisingly good levelling behavior.

Accordingly, the present invention relates to oxidation colorants for coloring keratin fibers containing primary intermediates and secondary intermediates in a water-containing carrier, characterized in that at least one pyrimidine derivative containing 2-4 amino substituents and 0-2 hydroxy substituents on the pyrimidine ring in combination with 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene and/or 2-(2'-hydroxyethylamino)-5-aminotoluene is present as the primary intermediate.

In the context of the invention, keratin fibers are understood to include pelts, wool, feathers and, in particular, human hair. Although the oxidation colorants according to the invention are particularly suitable for coloring keratin fibers, there are no basic obstacles to their use in other fields, particularly in color photography.

Pyrimidine derivatives containing 2 to 4 amino substituents and 0 to 2 hydroxy substituents on the pyrimidine ring are used as primary intermediate in the oxidation colorants according to the invention. These pyrimidine derivatives, for example 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine and 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, are compounds familiar to the expert. DE-OS 23 59 399 and the book by Kh. Schrader entitled "**Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika**", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 2nd Edition, are cited as representative of the numerous publications in which these compounds are disclosed.

More particularly, specific reference is made to DE-OS 23 59 399 where it discloses the production of the compounds.

Particularly preferred pyrimidine derivatives, which may be used both on their own and in combination with one another, are 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine and 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine.

So far as the component 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene is concerned, reference is made in particular to the disclosure of **DE-A1 39 17 304** which describes this component under the name of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol and also discloses its use in hair colorants.

So far as the component 2-(2'-hydroxyethylamino)-5-aminotoluene is concerned, reference is made in particular to the disclosure of **DE-C1 43 01 663**.

However, there is nothing in any of these documents which points to the combinations according to the invention.

The primary and secondary intermediates present in the formulations according to the invention may be used both as free bases and in the form of their inorganic or organic salts, for example hydrochlorides, sulfates and hydrobromides.

In addition, it has been found that colors exhibiting particularly favorable properties are obtained where the formulations according to the invention contain m-aminophenols corresponding to formula (I):

(I)

in which R¹ is hydrogen, a methyl group, an ethyl group or a hydroxyalkyl group containing 2 or 3 carbon atoms and R² and R³ independently of one another are hydrogen or chlorine, as secondary intermediates.

Particularly suitable secondary intermediates corresponding to formula (I) are 2-methyl-5-aminophenol, 2-methyl-5- β -hydroxyethylaminophenol and 3-amino-2-chloro-6-methylphenol.

Formulations which contain certain other secondary intermediates in addition to those corresponding to formula (I) are also distinguished by unexpectedly good coloring results. These other secondary intermediates are preferably selected from

- resorcinol and resorcinol derivatives,
- naphthalene derivatives containing at least one OH group and
- pyridine derivatives containing at least one C₁₋₄ alkyl group and at least one hydroxy group.

Particularly suitable other secondary intermediates are resorcinol, 2-methyl resorcinol, 5-methyl resorcinol, 2,5-dimethyl resorcinol, 4-chlororesorcinol, 1,5-, 1,7- and 2,7-dihydroxynaphthalene and 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridine.

The hair colorants according to the invention contain both the primary intermediates and the secondary intermediates in a quantity of preferably 0.01 to 20% by weight and, more preferably, 0.5 to 5% by weight, based on the oxidation colorant as a whole. The primary intermediates and secondary intermediates are generally used in substantially equimolar quantities. Although the equimolar amounts of primary and secondary intermediates have proven expedient, a certain excess of individual oxidation dye precursors is not a disadvantage, so that the primary intermediates and secondary intermediates may be present in a molar ratio of 1:0.5 to 1:2.

In addition to the primary intermediate or secondary intermediate/primary intermediate combinations according to the invention, the hair colorants may optionally contain other primary intermediates and/or secondary intermediates to obtain special color tones. Suitable compounds were mentioned in the acknowledgement of the prior art.

In one preferred embodiment, the hair colorants according to the invention contain typical substantive dyes in addition to the oxidation dye precursors in quantities of 0.01 to 20% by weight, based on the oxidation hair colorant as a whole, for further modifying the color tones. The typical substantive dyes in question may be selected, for example, from the group of nitrophenylenediamines, nitroaminophenols, anthraquinones or indophenols, for example the compounds known under the international names or trade names of HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, picramic acid and Rodol 9 R.

The oxidation dye precursors and the substantive dyes optionally present do not have to be single compounds. Instead, the hair colorants according to the invention - due to the processes used for producing the individual dyes - may contain small quantities of other components providing they do not adversely affect the coloring result or have to be ruled out for other reasons, for example toxicological reasons.

To produce the colorants according to the invention, the oxidation dye precursors are incorporated in a suitable water-containing carrier. For coloring hair, such carriers are, for example, cremes, emulsions, gels or even surfactant-containing foaming solutions, for example shampoos, foam aerosols or other formulations suitable for application to the hair.

The hair colorants according to the invention are adjusted to a pH value of preferably 7 to 11 and, more preferably, 9 to 10.

The colorants according to the invention may also contain any of the known active substances, additives and auxiliaries typical of such formulations. In many cases, the colorants contain at least one surfactant, both anionic and zwitterionic, ampholytic, nonionic and cationic surfactants being suitable in principle. In many cases, however, it has been found to be of

advantage to select the surfactants from anionic, zwitterionic or nonionic surfactants. Anionic surfactants can be particularly useful.

Suitable anionic surfactants for the hair colorants according to the invention are any anionic surface-active substances suitable for use on the human body. Such substances are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing around 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol or polyglycol ether groups, ether, amide and hydroxyl groups and - generally - ester groups may also be present in the molecule. The following are examples of suitable anionic surfactants - in the form of the sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanolammonium salts containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group:

- linear and branched fatty acids containing 8 to 22 carbon atoms (soaps),
- ether carboxylic acids corresponding to the formula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in which R is a linear alkyl group containing 10 to 22 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 16,
- acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyoxyethyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 oxyethyl groups,
- linear alkane sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- linear α -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- α -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,
- alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in which R is a preferably linear alkyl

- group containing 10 to 18 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according to DE-A-37 25 030,
 - sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxyalkylene propylene glycol ethers according to DE-A-37 23 354,
 - sulfonates of unsaturated fatty acids containing 12 to 24 carbon atoms and 1 to 6 double bonds according to DE-A-39 26 344,
 - esters of tartaric acid and citric acid with alcohols in the form of addition products of around 2 to 15 molecules of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.

Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates, alkyl polyglycol ether sulfates and ether carboxylic acids containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule and, in particular, salts of saturated and, more particularly, unsaturated C_{8-22} carboxylic acids, such as oleic acid, stearic acid, isostearic acid and palmitic acid.

In the context of the invention, zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one $-COO^{(-)}$ or $-SO_3^{(-)}$ group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoalkyl dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoacylaminopropyl dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and cocoacylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. A preferred zwitterionic surfactant is the fatty acid amide derivative known by the CTFA name of Cocamidopropyl Betaine.

Ampholytic surfactants are surface-active compounds which, in addition to a C_{8-18} alkyl or acyl group, contain at least one free amino group and at least one $-COOH$ or $-SO_3H$ group in the molecule and which are

capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkyl aminobutyric acids, N-alkyl iminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkyl amidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkyl aminopropionic acids and alkyl aminoacetic acids containing around 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkyl aminopropionate, cocoacyl aminoethyl aminopropionate and C₁₂₋₁₈ acyl sarcosine.

Nonionic surfactants contain, for example, a polyol group, a polyalkylene glycol ether group or a combination of polyol and polyglycol ether groups as the hydrophilic group. Examples of such compounds are

- products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5 moles of propylene oxide to linear fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms, to fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and to alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group,
- C₁₂₋₂₂ fatty acid monoesters and diesters of products of the addition of 1 to 30 moles of ethylene oxide to glycerol,
- C₈₋₂₂ alkyl mono- and oligoglycosides and ethoxylated analogs thereof,
- products of the addition of 5 to 60 moles of ethylene oxide to castor oil and hydrogenated castor oil,
- products of the addition of ethylene oxide to sorbitan fatty acid esters,
- products of the addition of ethylene oxide to fatty acid alkanolamides.

Examples of cationic surfactants suitable for use in the hair treatment formulations according to the invention are, in particular, quaternary ammonium compounds. Preferred quaternary ammonium compounds are ammonium halides, such as alkyl trimethyl ammonium chlorides, dialkyl dimethyl ammonium chlorides and trialkyl methyl ammonium chlorides, for example cetyl trimethyl ammonium chloride, stearyl trimethyl ammonium chloride, distearyl dimethyl ammonium chloride, lauryl dimethyl ammonium chloride, lauryl dimethyl benzyl ammonium chloride and tricetyl methyl

ammonium chloride. Other cationic surfactants suitable for use in accordance with the invention are the quaternized protein hydrolyzates.

Also suitable for use in accordance with the invention are cationic silicone oils such as, for example, the commercially available products Q2-7224 (manufacturer: Dow Corning; a stabilized trimethyl silyl amodimethicone), Dow Corning 929 Emulsion (containing a hydroxylamino-modified silicone which is also known as Amodimethicone), SM-2059 (manufacturer: General Electric), SLM-55067 (manufacturer: Wacker) and Abil®-Quat 3270 and 3272 (manufacturer: Th. Goldschmidt; diquaternary polydimethyl siloxanes, Quaternium-80).

Alkyl amidoamines, particularly fatty acid amidoamines, such as the stearyl amidopropyl dimethyl amine obtainable as Tego Amid®S 18, are distinguished not only by their favorable conditioning effect, but also and in particular by their ready biodegradability.

Quaternary ester compounds, so-called "esterquats", such as the dialkyl ammonium methosulfates and methyl hydroxyalkyl dialkoyloxyalkyl ammonium methosulfates marketed under the trade name of Stepantex®, are also readily biodegradable.

One example of a quaternary sugar derivative suitable for use as a cationic surfactant is the commercially available product Glucquat®100 (CTFA name: Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride).

The compounds containing alkyl groups used as surfactants may be single compounds. In general, however, these compounds are produced from native vegetable or animal raw materials so that mixtures with different alkyl chain lengths dependent upon the particular raw material are obtained.

The surfactants representing addition products of ethylene and/or propylene oxide with fatty alcohols or derivatives of these addition products may be both products with a "normal" homolog distribution and products with a narrow homolog distribution. Products with a "normal" homolog distribution

are mixtures of homologs which are obtained in the reaction of fatty alcohol and alkylene oxide using alkali metals, alkali metal hydroxides or alkali metal alcoholates as catalysts. By contrast, narrow homolog distributions are obtained when, for example, hydrotalcites, alkaline earth metal salts of ether carboxylic acids, alkaline earth metal oxides, hydroxides or alcoholates are used as catalysts. The use of products with a narrow homolog distribution can be of advantage.

Other active substances, auxiliaries and additives are, for example,

- nonionic polymers such as, for example, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, polyvinyl pyrrolidone and vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers and polysiloxanes,
- cationic polymers, such as quaternized cellulose ethers, polysiloxanes containing quaternary groups, dimethyl diallyl ammonium chloride polymers, acrylamide/dimethyl diallyl ammonium chloride copolymers, dimethyl aminoethyl methacrylate/vinyl pyrrolidone copolymers quaternized with diethyl sulfate, vinyl pyrrolidone/imidazolinium methochloride copolymers and quaternized polyvinyl alcohol,
- zwitterionic and amphoteric polymers such as, for example, acrylamido-propyl/trimethyl ammonium chloride/acrylate copolymers and octyl acrylamide/methyl methacrylate/tert.butyl aminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers,
- anionic polymers such as, for example, polyacrylic acids, crosslinked polyacrylic acids, vinyl acetate/crotonic acid copolymers, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, vinyl acetate/butyl maleate/isobornyl acrylate copolymers, methyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers and acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert.butyl acrylamide terpolymers,
- thickeners, such as agar agar, guar gum, alginates, xanthan gum, gum arabic, karaya gum, carob bean flour, linseed gums, dextrans, cellulose derivatives, for example methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and

carboxymethyl cellulose, starch fractions and derivatives, such as amylose, amylopectin and dextrans, clays such as, for example, bentonite or fully synthetic hydrocolloids such as, for example, polyvinyl alcohol,

- structurants, such as glucose, maleic acid and lactic acid,
- hair-conditioning compounds, such as phospholipids, for example soya lecithin, egg lecithin and kephalins, and also silicone oils,
- protein hydrolyzates, more particularly elastin, collagen, keratin, milk protein, soya protein and wheat protein hydrolyzates, condensation products thereof with fatty acids and quaternized protein hydrolyzates,
- perfume oils, dimethyl isosorbide and cyclodextrins,
- solubilizers, such as ethanol, isopropanol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and diethylene glycol,
- dyes for coloring the formulations,
- antidandruff agents, such as Piroctone Olamine and Zinc Omadine,
- alkalizing agents such as, for example, ammonia, monoethanolamine, 2-amino-2-methylpropanol and 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol,
- other substances for adjusting the pH value,
- active substances, such as panthenol, pantothenic acid, allantoin, pyrrolidone carboxylic acids and salts thereof, plant extracts and vitamins,
- cholesterol,
- UV absorbers,
- consistency promoters, such as sugar esters, polyol esters or polyol alkyl ethers,
- fats and waxes, such as spermaceti, beeswax, montan wax, paraffins, fatty alcohols and fatty acid esters,
- fatty acid alkanolamides,
- complexing agents, such as EDTA, NTA and phosphonic acids,
- swelling and penetration agents, such as glycerol, propylene glycol monoethyl ether, carbonates, hydrogen carbonates, guanidines, ureas

- and primary, secondary and tertiary phosphates,
- opacifiers, such as latex,
 - pearlescers, such as ethylene glycol mono- and distearate,
 - propellents, such as propane/butane mixtures, N_2O , dimethyl ether, CO_2 and air and
 - antioxidants.

To produce the colorants according to the invention, the constituents of the water-containing carrier are used in the usual quantities for this purpose. For example, emulsifiers are used in concentrations of 0.5 to 30% by weight while thickeners are used in concentrations of 0.1 to 25% by weight, based on the colorant as a whole.

Basically, the color may be oxidatively developed with atmospheric oxygen. However, a chemical oxidizing agent is preferably used, particularly when human hair is to be not only colored, but also lightened. Particularly suitable oxidizing agents are hydrogen peroxide or addition products thereof with urea, melamine or sodium borate. Oxidation may also be carried out with enzymes. In this case, the enzymes may be used both to produce oxidizing per compounds and to enhance the effect of an oxidizing agent present in small quantities. One example of an enzymatic process is the procedure whereby the effect of small quantities (for example 1% and less, based on the formulation as a whole) of hydrogen peroxide is enhanced by peroxidases.

The preparation of the oxidizing agent is best mixed with the preparation of the oxidation dye precursors immediately before coloring of the hair.

The ready-to-use hair coloring preparation formed should preferably have a pH value of 6 to 10. In a particularly preferred embodiment, the hair colorant is used in a mildly alkaline medium. The application temperatures may be in the range from 15 to 40°C. After a contact time of about 30 minutes, the hair colorant is removed from the hair to be colored by rinsing. There is no need for the hair to be washed with a shampoo where a carrier of high surfactant

content, for example a coloring shampoo, has been used.

The following Example is intended to illustrate the invention.

Example

A creme base of the following composition was initially prepared [all quantities are shown in g, unless otherwise indicated]:

Tallow fatty alcohol	17.0
Lorol® techn. ¹	4.0
Texapon®N 28 ²	40.0
Dehyton®K ³	25.0
Eumulgin®B 2 ⁴	1.5
Distilled water	12.5

¹ C₁₂₋₁₈ fatty alcohol (HENKEL)

² Sodium lauryl ether sulfate (ca. 28% active substance; CTFA name: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fatty acid amide derivative of betaine structure with the formula
R-CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻ (ca. 30% active substance; CTFA name
Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

⁴ Cetostearyl alcohol containing around 20 moles of EO (CTFA name:
Ceteareth-20) (HENKEL)

On the basis of this creme, the following hair coloring creme emulsion was then prepared:

Creme base	50.0
Primary intermediates	see Table 1
Secondary intermediates	see Table 1

Na ₂ SO ₃ (inhibitor)	1.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0
Conc. ammonia solution	to pH 10
Water	to 100

The components were mixed with one another in the above order. After addition of the oxidation dye precursors and the inhibitor, the pH value of the emulsion was initially adjusted to 10 with concentrated ammonia solution, after which the emulsion was made up with water to 100 g.

The color was oxidatively developed with 3% hydrogen peroxide solution as oxidation solution. To this end, 50 g of hydrogen peroxide solution (3%) were added to and mixed with 100 g of the emulsion.

So-called "levelling tresses" prepared as follows were used to determine the coloring properties.

The tied lower half of an approximately 16 to 18 cm long light grey Kerling hair tress weighing about 2 g was treated with 7 g of a commercially available wave gel (Poly[®] Lock Welgel) for 30 minutes at 27°C in a recirculating air drying cabinet. The same half of the tress was then rinsed with warm water and subsequently treated for 10 minutes with 7 g of a commercially available fixing solution (Poly[®] Lock Fixieremulsion), washed and dried with a blow dryer. The tress half thus treated was then bleached for 30 minutes at 27°C with 4 g of a commercially available bleaching formulation (Poly[®] Blond Ultra consisting of 1 part of Poly Blond bleaching creme, 1 part of Poly Blond Ultra bleaching dispersion and 0.28 part of bleach activator).

The tress half was then rewashed, dried and re-subjected to the cold-wave treatment described above. Finally, the entire hair tress was bleached for 30 minutes at 27°C with 8 g of the bleaching formulation mentioned above. The tresses thus treated were used for coloring after 2 weeks at the earliest.

For coloring, the coloring creme was then applied to the levelling

tresses and left thereon for 30 minutes at 27°C. After coloring, the hair was rinsed, washed with a standard shampoo and then dried. Only those tresses intended for evaluating fastness to washing were not rewashed before drying after the coloring process. The various shades obtained after coloring were visually determined using Munsell's Color Atlas and the Deutsche Farbatlas.

The various primary intermediate and secondary intermediate combinations investigated and the coloring results obtained with the formulations mentioned above are set out in Table 1 below (quantities in g).

Tabl 1

	1	2	3
Primary intermediates:			
- 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diamino-benzene sulfate	0.14	0.71	0.80
- 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine sulfate	2.75	0.46	0.57
- p-aminophenol hydrochloride	-	0.16	0.21
Secondary intermediates			
- 2-methyl-5-aminophenol	0.04	-	0.02
- 2,6-dihydroxy-3,4-dimethyl pyridine	0.66	-	-
- 2,7-dihydroxynaphthalene	-	0.11	0.12
- 2-methyl resorcinol	0.48	0.35	0.06
- 4-chlororesorcinol	-	0.13	0.14
- resorcinol	0.21	0.12	0.11
- 2-aminomethyl-3-amino-6-methoxypyridine dihydrochloride	0.07	-	-
- m-aminophenol	-	0.05	0.05
Shade	Garnet red	Mahogany	Chestnut
Resistance to washing after shampooing 6 times	2	1	1-2
Levelling after shampooing 6 times	2	1-2	1-2

WO 97/10799

18

PCT/EP96/04043

(Scale: 1 = very good, 5 = very poor)

CLAIMS

1. Oxidation colorants for coloring keratin fibers containing primary intermediates and secondary intermediates in a water-containing carrier, characterized in that at least one pyrimidine derivative containing 2-4 amino substituents and 0-2 hydroxy substituents on the pyrimidine ring in combination with 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene and/or 2-(2'-hydroxyethyl-amino)-5-aminotoluene is present as the primary intermediate.
2. Oxidation colorants as claimed in claim 1, characterized in that the pyrimidine derivative is selected from 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine and 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine.
3. Oxidation colorants as claimed in claim 1 or 2, characterized in that m-aminophenols corresponding to formula (I):

(I)

in which R¹ is hydrogen, a methyl group, an ethyl group or a hydroxyalkyl group containing 2 or 3 carbon atoms and R² and R³ independently of one another are hydrogen or chlorine, are present as secondary intermediates.

4. Oxidation colorants as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that another secondary intermediate selected from
 - resorcinol and resorcinol derivatives,
 - naphthalene derivatives containing at least one OH group and
 - pyridine derivatives containing at least one C₁₋₄ alkyl group and at least one hydroxy groupis present.

5. Oxidation colorants as claimed in claim 4, characterized in that the other secondary intermediate is selected from resorcinol, 2-methyl resorcinol, 5-methyl resorcinol, 2,5-dimethyl resorcinol, 4-chlororesorcinol, 1,5-, 1,7- and 2,7-dihydroxynaphthalene and 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridine.
6. Oxidation colorants as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the primary intermediates are present in a quantity of 0.01 to 20% by weight and preferably in a quantity of 0.5 to 5% by weight while the secondary intermediates are present in a quantity of 0.01 to 20% by weight and preferably in a quantity of 0.5 to 5% by weight, based on the oxidation colorant as a whole.
7. Oxidation colorants as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that at least one substantive dye is present.